

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 01 484 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 01 484.0
㉔ Anmeldetag: 21. 1. 92
㉕ Offenlegungstag: 22. 7. 93

⑤① Int. Cl.⁵:
C 01 B 21/097
C 01 B 25/08
C 01 G 1/00
C 04 B 35/00
H 01 M 8/10
// B01J 27/24, C08K
3/28

DE 42 01 484 A 1

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Schnick, Wolfgang, Dr.; Lücke, Jan, Dipl.-Chem.,
5300 Bonn, DE

⑤④ Anorganische mikroporöse Festkörper sowie Verfahren zu ihrer Herstellung

⑤⑦ Die Erfindung betrifft neue anorganische mikroporöse
Festkörper mit einer Gerüststruktur aus über ihre Ecken
verknüpften AX₄-Tetraedern sowie Verfahren zur Herstellung
dieser Festkörper.

DE 42 01 484 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue anorganische mikroporöse Festkörper mit einer Gerüststruktur aus über ihre Ecken verknüpften AX_4 -Tetraedern sowie Verfahren zur Herstellung dieser Festkörper.

Kristalline Aluminosilicate vom Zeolith-Typ sind seit langem bekannt und gut charakterisiert (J.V. Smith; Chem. Rev. 88 (1988) 149). Unter dem Oberbegriff "Molekularsiebe" sind heute über 64 Strukturtypen mit weit über 11 000 Varianten — natürlichen wie synthetischen Ursprungs — bekannt (W.M. Meier, D.H. Olson: "Atlas of Zeolite Structure Types" Second Edition, Butterworth, London (1987)). Gemeinsames Bauelement dieser Oxo-Verbindungen sind dreidimensional über alle Ecken (Sauerstoffatome) verknüpfte AO_4 -Tetraeder ($A = Si, Al$). Charakteristisches Merkmal sind Poren definierter, variabler Größe, welche diesen Verbindungen Ionenaustausch- und reversible Adsorptionseigenschaften verleihen, ohne daß es zu Veränderungen im gerüstbildenden Netzwerk kommt. Diese mikroporösen Festkörper haben vielschichtige Anwendungen gefunden (W. Schwachow, L. Puppe; Angew. Chem. 87 (1975) 659).

Sie werden zur Adsorption von Gasen (Reinigung von Gasgemischen) und Flüssigkeiten (Molekularsieb) benutzt (B.E. Ullmann, E. Bickert "Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie" Bd. 17, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim (1972) S. 9). Weiter dienen sie als Katalysatoren bei verschiedenen Reaktionen (Hydrierung/Dehydrierung, Cracken von Rohbenzin, Isomerisierung von Alkanen) sowie zur Trennung von Gemischen (Chromatographie, Ionenaustauscher) (W. Hölderich, M. Hesse, F. Nümann; Angew. Chem. 100 (1988) 232). Neuere Anwendungen, die zum Teil noch in der Entwicklung stehen, beruhen auf ihrer Eigenschaft als Ionenleiter (Festkörperelektrolyte) sowie als Trägermaterial für Enzyme und Mikroorganismen (Biotechnologie) (G.A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein; Angew. Chem. 101 (1989) 373).

Allen beschriebenen Verbindungen ist gemeinsam, daß Sauerstoff den elektronegativen Teil der Gerüststruktur bildet. Eine Reihe von Verbindungen wurde synthetisiert, in denen Silicium beziehungsweise Aluminium ganz oder teilweise durch andere elektropositive Elemente (B, P, Fe, Cr, Sb, As, Ga, Ge, Ti, Zr, Hf) (J.V. Smith; Chem. Rev. 88 (1988) 149) ersetzt wurden; hierdurch konnten Verbindungen mit modifizierten Eigenschaften erhalten werden (W. Hölderich, M. Hesse, F. Nümann; Angew. Chem. 100 (1988) 232).

Insbesondere hinsichtlich ihrer Festigkeit und chemischen Beständigkeit erfüllen die beschriebenen Systeme nicht immer die erwünschten Anforderungen.

Aufgabe dieser Erfindung ist die Bereitstellung von Verbindungen, die diese Nachteile nicht aufweisen. Es wurde nun gefunden, daß diese Anforderungen erfüllt werden durch mikroporöse Gerüststrukturen, die aus eckenverknüpften AN_4 -Tetraedern ($A =$ tetraedrisch umgebenes Zentralatom) aufgebaut sind.

Gegenstand dieser Erfindung sind somit anorganische mikroporöse Festkörper mit einer Gerüststruktur aus über ihre Ecken verknüpften AX_4 -Tetraedern, wobei A ein oder mehrere elektropositive Elemente aus der Gruppe Be, B, Al, Ga, C, Si, Ge, P, As, S und mindestens 10% der X-Atome Stickstoff sind.

Bevorzugt ist X ausschließlich Stickstoff. Diese erfindungsgemäßen stickstoffhaltigen, zeolithähnlichen Verbindungen beinhalten ein großes Potential an vorteilhaften Anwendungsmöglichkeiten.

So kann Stickstoff im Gegensatz zu Sauerstoff drei Bindungen zu Nachbaratomen eingehen; außerdem weist Stickstoff im Vergleich eine geringere Elektronegativität auf. Ein Ersatz von Sauerstoff durch Stickstoff in Zeolithen könnte insbesondere für katalytische Anwendungen eine bedeutsame Modifizierung der Basizität dieser Verbindungen bewirken, so daß der Aufbau von Gerüststrukturen aus AN_4 -Tetraedern zu einer größeren strukturellen Flexibilität führt und die Synthese neuer mikroporöser Festkörper mit modifizierten oder auch gänzlich neuen Eigenschaften ermöglicht. Durch Variation der Porengröße kann das Adsorptionsverhalten von Gasen und Flüssigkeiten auf neue Weise verändert werden. Beide Eigenschaften sind derzeit von großem wissenschaftlichen wie wirtschaftlichen Interesse.

In einer bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung ist A zu mindestens 10 At.-% Phosphor und der zu 100 At.-% fehlende Rest Silicium und/oder Aluminium. Besonders bevorzugt ist A ausschließlich Phosphor.

Besonders gute Ergebnisse werden mit anorganischen Festkörpern erzielt, die die allgemeine Zusammensetzung $M_xH_y[A_{12}N_{24}]Z_z$ aufweisen, wobei

$x = 0-8$,

$y = 0-14$,

$z = 0-2$,

M = 1-, 2-, 3- oder 4fach geladene Metallkationen,

Z = 1-, 2-, 3- oder 4-fach geladene Anionen,

A = mindestens 10 At.-% Phosphor, der zu 100 At.-% fehlende Rest Aluminium und/oder Silicium ist,

wobei für die Gesamtzusammensetzung Elektroneutralität gewährleistet ist.

Dabei ist insbesondere

M = ein oder mehrere Metalle aus der Gruppe Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cu, Yb, Eu, Pr und Nd,

Z = Cl und/oder Br und

A = P.

Bevorzugt entspricht dabei die Raumnetzstruktur der AX_4 -Tetraeder einem Zeolith-Strukturtyp und die Porengröße der mikroporösen Festkörper beträgt zwischen 0,2 und 5 nm.

Diese Erfindung beinhaltet auch Verbindungen, in denen M und/oder H ganz oder teilweise durch ein weiteres Metall M' ersetzt ist, was zu folgender empirischer Summenformel führt: $M_xM'_rH_y[A_{12}N_{24}]Z_z$, wobei M' ein Metall ist und r zwischen 0 und 8 liegt. Für den Einbau weiterer Metalle M' sind folgende Voraussetzungen zu

erfüllen: Es muß nach dem Austausch ein elektroneutraler Festkörper vorliegen, das heißt es muß Ladungsausgleich herrschen. Desweiteren muß das Metall M' einen passenden Ionenradius besitzen, um das ursprünglich vorhandene Metall M zu ersetzen. Dieses bedeutet aufgrund der jeweils durch das Gerüst vorgegebenen Größe des Kationenplatzes, daß der Ionenradius nicht mehr als $\pm 20\%$ differieren sollte. Außerdem muß eine entsprechende redoxstabile Ausgangsverbindung für die Herstellung verfügbar sein.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind nitridische Festkörper mit dreidimensionaler Gerüststruktur (isoster zu den Oxo-Zeolithen) und definierter Porengröße. Sie zeigen charakteristische Adsorptionseigenschaften und Ionenaustauschreaktionen. Aufgrund ihrer hohen Stabilität gegenüber thermischer Belastung und chemischen Einflüssen sind die erfindungsgemäßen Verbindungen für die Verwendung als Katalysatoren beziehungsweise als Katalysator-Hilfsstoffe geeignet. Aufgrund ihrer intensiven Farbigkeit sind sie als Pigmente, z. B. zur Einfärbung von Kunststoff, geeignet, hierbei wären M und M' Übergangsmetalle wie z. B. Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pr, Eu, Yb, Nd. Zusätzlich bietet sich ihr Einsatz als Flammenschutzmittel an. Desweiteren sind sie als Festkörperelektrolyt verwendbar.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen ist nach verschiedenen Verfahren möglich.

Gegenstand dieser Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines anorganischen Festkörpers der allgemeinen Zusammensetzung $M_xH_y[A_{12}N_{24}]Z_z$, wobei

$$x = 0-8,$$

$$y = 0-14,$$

$$z = 0-2,$$

M = 1-, 2-, 3- oder 4fach geladene Metallkationen,

Z = 1-, 2-, 3- oder 4fach geladene Anionen,

A = mindestens 10 At.-% Phosphor, der zu 100 At.-% fehlende Rest Aluminium und/oder Silicium ist,

wobei für die Gesamtzusammensetzung Elektroneutralität gewährleistet ist, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß eine A-N-haltige beziehungsweise bildende Verbindung, die gegebenenfalls B enthalten kann, in der das Verhältnis von A zu N zwischen 1 und 1 zu 2 beträgt, mit einer Metallhalogenidverbindung MZ_n , wobei n der Wertigkeit des Metalls M entspricht, umgesetzt wird, wobei im Falle eines A zu N-Verhältnisses von größer als 1 zu 2 zur Erreichung dieses Verhältnisses die Reaktion in Gegenwart von NH_3 und/oder NH_4Z durchgeführt wird.

Bevorzugt sind bisher

M = ein oder mehrere Metalle aus der Gruppe Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ca, Yb, Eu, Pr und Nd,

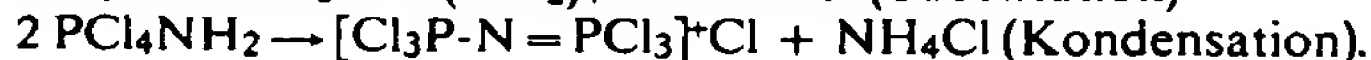
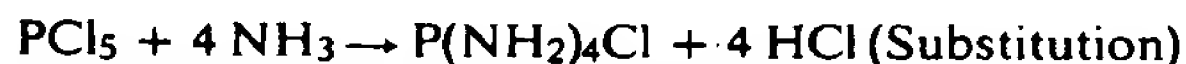
Z = Cl und/oder Br und

A = Phosphor.

Die Phosphor und Stickstoff enthaltenden Verbindungen können entweder direkt eingesetzt werden oder aber sich in situ in der Reaktionsmischung bilden.

Als Stickstoff liefernde Komponente werden bevorzugt Ammoniumchlorid oder Ammoniak eingesetzt. Diese können in reiner Form oder chemisch gebunden (z. B. in Form von Metallammin-Komplexen, Amiden oder Nitriden) eingesetzt werden.

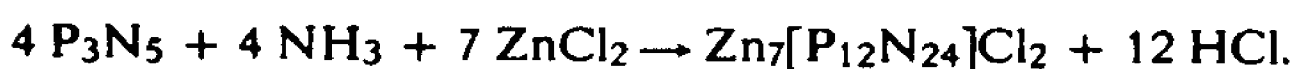
Als A-N-haltige beziehungsweise -bildende Substanz werden bevorzugt P, PZ_5 , PNZ_2 , P_3N_5 und/oder HPN_2 eingesetzt. Als Phosphor enthaltende Ausgangsverbindung eignen sich insbesondere alle bei der Ammonolyse von PCl_5 entstehenden Verbindungen sowie deren Kondensationsprodukte (vergleiche A. Schmidtpeter, C. Weingand, E. Hafner-Roll; Z. Naturforsch. 24 b (1969) 799). Durch Substitution von Cl durch NH_2 in Phosphor(V)-chlorid gefolgt von Kondensationsreaktionen entsteht eine Vielzahl denkbarer Verbindungen, so zum Beispiel



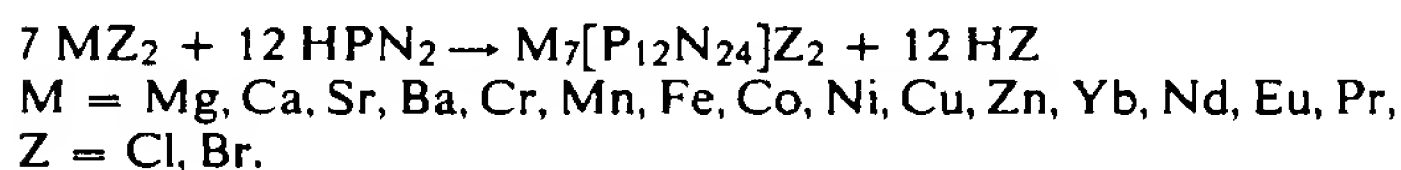
Für eine praktische Anwendung dieser Verbindungen als Ausgangssubstanzen (Phosphorkomponente) für die Synthese der erfindungsgemäßen mikroporösen Festkörper sind zur Gewährleistung definierter stöchiometrischer Verhältnisse vor allem solche Verbindungen besonders geeignet, die bei der Ammonolyse und nachfolgender Kondensation von PCl_5 in reiner und definierter Form erhalten werden können. Prinzipiell können jedoch auch alle anderen Ammonolyseprodukte von PCl_5 mit Erfolg eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind HPN_2 und/oder $PNCl_2$. Als besonders geeignete Herstellungsmethode für die erfindungsgemäßen mikroporösen Festkörper wurde die heterogene Ammonolyse von P_3N_5 mit gasförmigem Ammoniak entwickelt. Hierbei wird das benötigte NH_3 durch Umsetzung eines Metallnitrides (z. B. Zn_3N_2) mit NH_4Cl gemäß folgender Gleichung gewonnen:



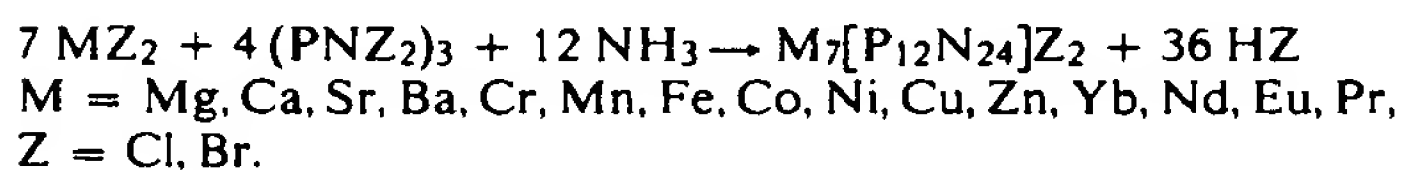
Der erfindungsgemäße mikroporöse Festkörper entsteht, wenn das hierbei gebildete Metallhalogenid als flüchtige Komponente über die Gasphase oder aufgrund direkter Vermischung mit dem bei der Synthese eingesetzten P_3N_5 reagiert.



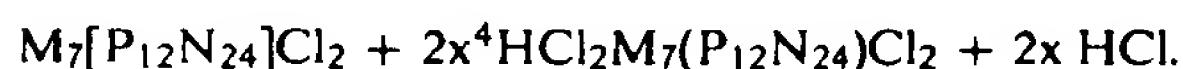
Anstelle des hier exemplarisch angeführten Zinknitrids beziehungsweise Zinkchlorids können auch beliebige andere Nitride beziehungsweise Chloride sowie Bromide anderer Metalle eingesetzt werden. Die Herstellung der erfindungsgemäßen mikroporösen Festkörper gelingt in analoger Weise bei Verwendung der polymer aufgebauten Phosphorkomponente Phosphor(V)-nitrid-imid (HPN₂) nach folgendem Reaktionsschema:



Die erfindungsgemäßen mikroporösen Festkörper können aber auch unter Verwendung molekularer Phosphorkomponenten, von denen sich Hexachlor-cyclotriphosphazen ((PNCl₂)₃) besonders bewährt hat, synthetisiert werden. Hierzu wird (PNCl₂)₃ gemäß folgender Gleichung mit Metallhalogenid und NH₃ beziehungsweise NH₄Cl umgesetzt:



Die auf diese Weise hergestellten Festkörper können bei Unterschuß an Metallhalogenid noch Wasserstoff enthalten (z. B. gemäß einer Zusammensetzung M_{7-x}H_{2x}[P₁₂N₂₄]Cl₂). Umsetzung dieser wasserstoffhaltigen Produkte mit überschüssigem Metallhalogenid führen zum zunehmenden Ersatz von H gegen M gemäß folgender Gleichung, wie z. B.



Die oben genannten Reaktionen werden bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 850°C durchgeführt. Für die hier näher beschriebenen Festkörper- beziehungsweise Gasphasenreaktionen sind insbesondere Temperaturen im Bereich 400 bis 850°C geeignet.

Die Umsetzungen von Phosphorkomponenten mit Metallhalogeniden und Ammoniak beziehungsweise NH₄Cl zu den erfindungsgemäßen mikroporösen Festkörpern können auch in Lösung unter Verwendung geeigneter Lösemittel (z. B. CCl₄, Cl₂HCCHCl₂, THF, Diglyme, fl. NH₃) durchgeführt werden. Diese Umsetzungen werden bevorzugt in geschlossenen Reaktionsapparaturen im Temperaturbereich von 25 bis 600°C, gegebenenfalls unter Verwendung von Templaten (z. B. ternäre Amine, quaternäre Ammoniumsalze) durchgeführt.

Die erfindungsgemäßen mikroporösen Festkörper fallen zumeist phasenrein an. Eventuelle Verunreinigungen durch überschüssiges Metallhalogenid oder NH₄Cl können im Vakuum durch Sublimation entfernt werden.

Um die Bildung von Oxo-Verbindungen zu vermeiden, sollten alle Operationen (Herstellung, Handhabung und Charakterisierung der Edukte und Produkte) bevorzugt unter strengem Sauerstoff- und Wasserausschluß durchgeführt werden.

Die in dieser Erfindung beschriebenen neuartigen mikroporösen Festkörper fallen bei der Synthese als mikrokristalline Festkörper an, die in allen gängigen Lösemitteln, Säuren und Basen unter Normalbedingungen unlöslich sind.

Im folgendem wird die Erfindung beispielhaft erläutert, ohne daß darin eine Einschränkung zu sehen ist.

Beispiel 1

2 mmol P₃N₅ (326 mg) werden mit einer Mischung aus 0,25 mmol Zn₃N₂ (56 mg) und 1,5 mmol NH₄Cl (80 mg) in eine zylindrische Quarzglasampulle überführt; diese wird evakuiert und durch Zuschmelzen gasdicht verschlossen. Die Ampulle wird in einen Röhrenofen gestellt und 7 Tage bei 600°C erhitzt. Man erhält ein farbloses, mikrokristallines Pulver. Nach naßchemischer und EDX-Analyse ergibt sich folgende Zusammensetzung für den Festkörper: Zn_{4,3}H_{5,4}P₁₂N₂₄Cl₂. Im Infrarot-Spektrum erscheinen drei Absorptionsbanden (3110, 1080 und 560 cm⁻¹). Im Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm (CuK_{α1}-Strahlung) werden die stärksten Reflexe bei folgenden 2^θ-Werten beobachtet (relative Intensität in Prozent): 15,21 (15%), 26,49 (100%), 34,47 (14%), 37,98 (19%), 41,04 (26%) und 46,94 (24%).

Beispiel 2

1,4 mmol Nickel(II)-chlorid NiCl₂ (181,4 mg), 0,4 mmol Hexachlorcyclotriphosphazen (PNCl₂)₃ (139,1 mg) und 1,2 mmol Ammoniumchlorid NH₄Cl (64,2 mg) werden homogenisiert und wie in Beispiel 1 in eine Ampulle abgefüllt und in einen Röhrenofen überführt. Die Reaktionstemperatur beträgt zunächst 500°C (1 Tag), danach 750°C (3 Tage). Das Produkt ist von tiefblauer Farbe und besitzt Absorptionsmaxima bei 229, 600 und 1050 nm im UV-VIS-Spektrum. Die Analyse ergibt folgende Zusammensetzung: Ni_{4,0}H₆P₁₂N₂₄Cl₂. Im Infrarotspektrum erscheinen zwei Banden (1075 und 565 cm⁻¹). Im Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm (CuK_{α1}-Strahlung) werden die stärksten Reflexe bei folgenden 2^θ-Werten erhalten (relative Intensität in Prozent): 15,29 (20%), 26,67 (100%), 34,66 (15%), 38,08 (25%), 41,27 (29%) und 47,13 (20%).

Beispiel 3

2,4 mmol Phosphornitrid-imid HPN₂ (144,0 mg) und 1,4 mmol Zink(II)-bromid ZnBr₂ (315,3 mg) werden ho-

mogenisiert und wie in Beispiel 1 in eine Ampulle abgefüllt und in einen Röhrenofen überführt. Die Reaktionstemperatur beträgt 470°C (2 Tage) und 800°C (2,5 Tage). Man erhält ein farbloses, mikrokristallines Produkt der Zusammensetzung $\text{Zn}_{3,7}\text{H}_{8,8}\text{P}_{12}\text{N}_{24}\text{Br}_2$. Im Infrarotspektrum treten drei Banden bei 3155, 1084 und 565 cm^{-1} auf. Im Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung) werden die stärksten Reflexe bei folgenden 2° -Werten erhalten: 21,51 (6%), 26,51 (100%), 30,74 (5%), 37,91 (9%) und 41,05 (35%).

5

Beispiel 4

0,14 mmol $\text{Zn}_4\text{H}_6(\text{P}_{12}\text{N}_{24})\text{Cl}_2$ (100 mg) und 0,6 mmol Zinkchlorid ZnCl_2 (81,8 mg) werden wie in Beispiel 1 in eine Ampulle abgefüllt, in einen Röhrenofen überführt und in Argonatmosphäre (1 bar) auf 700°C (6 Tage) erwärmt. Unter Abgabe von Chlorwasserstoff bildet sich ein wasserstofffreies Produkt; überschüssiges Zinkchlorid wird im Hochvakuum absublimiert. Man erhält ein farbloses, mikrokristallines Produkt der Zusammensetzung $\text{Zn}_7(\text{P}_{12}\text{N}_{24})\text{Cl}_2$. Im Infrarotspektrum erkennt man zwei Absorptionsbanden bei 1080 und 570 cm^{-1} . Im Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung) werden die stärksten Reflexe bei folgenden 2° -Werten erhalten: 15,19 (7%), 26,47 (100%), 34,38 (15%), 37,78 (19%), 40,94 (32%) und 46,72 (47%).

10

15

Beispiel 5

6 mmol Phosphornitrid-imid HPN_2 (360 mg) und 3,5 mmol Zink(II)-chlorid ZnCl_2 (477 mg) werden homogenisiert und in ein Korundgefäß überführt und in ein Reaktionsrohr aus Quarzglas gestellt. Zunächst wird in einem Röhrenofen 3 Tage bei 700°C in Ammoniak-Atmosphäre (1 bar), danach 3 Tage bei 800°C in Stickstoff-Atmosphäre (1 bar) erhitzt. Man erhält ein farbloses, mikrokristallines Produkt der Zusammensetzung $\text{Zn}_6[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]$. Im Infrarotspektrum treten zwei Banden bei 1070 und 520 cm^{-1} . Der stärkste Reflex im Röntgenbeugungsdiagramm liegt bei $2^\circ = 26,4$ (100%).

20

25

Beispiel 6

0,5 mmol Hexammincobalt(II)-chlorid $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ (116 mg) und 1 mmol Hexachlorcyclotriphosphazen (PnCl_2)₃ (116 mg) werden wie in Beispiel 1 in eine Ampulle abgefüllt und in einen Röhrenofen überführt. Die Reaktionszeit beträgt 2,5 Tage (500°C). Man erhält ein tiefblaues, mikrokristallines Pulver mit Absorptionsbanden im Infrarot-Spektrum bei 1091 und 496 cm^{-1} . Die Analyse ergibt eine Zusammensetzung von $\text{Co}_2\text{H}_{10}(\text{P}_{12}\text{N}_{24})\text{Cl}_2$. Im Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm liegt der stärkste Reflex bei $2^\circ = 26,5$ (100%).

30

In den Beispielen wurden die folgenden Ausgangsverbindungen eingesetzt.

a) Phosphorkomponenten

35

Geeignete, käuflich erwerbbare Edukte sind Phosphorpentachlorid PCl_5 (Fa. Riedel-de-Haen, Seelze) und Hexachlorcyclotriphosphazen (PnCl_2)₃ (Fa. Merck-Schuchardt, Hohenbrunn). Sie eignen sich aufgrund ihrer Flüchtigkeit vor allem zur Synthese in geschlossenen Reaktionsgefäßen. Für die Synthese in offenen Reaktionsgefäßen sind Phosphor-Stickstoff-Komponenten geringerer Flüchtigkeit notwendig. Geeignet sind Hexamincyclotriphosphazen ($\text{PN}(\text{NH}_2)_2$)₃, Phosphornitrid-imid HPN_2 oder Phosphornitrid P_3N_5 , welche aus den oben genannten Verbindungen durch Umsetzung mit Ammoniak erhältlich sind.

40

b) Stickstoff-Komponenten

In offenen Reaktionsgefäßen eignet sich Ammoniak-Gas als Synthesegas, welches durch Überleiten über Kaliumhydroxid und Kondensieren auf Natrium/Kalium von Wasserspuren gereinigt wird. Ammoniumchlorid NH_4Cl wird vor dem Einsatz im Hochvakuum sublimiert. Für die Erzeugung von Ammoniak in geschlossenen Reaktionsgefäßen eignen sich Gemische aus Metallnitrid (Metall = Li, Mg, Zn) und Ammoniumhalogenid (Halogenid = Cl, Br, I), die — räumlich getrennt vom eigentlichen Reaktionsraum — beim Erhitzen Metallhalogenid und Ammoniak bilden,

45

z. B. $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 6\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow 3\text{MgCl}_2 + 8\text{NH}_3$.

c) Die verwendeten Metalle M beziehungsweise M' (Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Yb, Pr, Nd, Eu) werden in Form ihrer wasserfreien Halogenide Amide und Nitride eingesetzt.

50

Die Herstellung geschah unter folgenden Bedingungen:

Die Art und molare Zusammensetzung der Produkte wird von verschiedenen Faktoren bestimmt. Eine wichtige Rolle spielt dabei die Zusammensetzung der Edukte. Stickstoff und Anion B werden jeweils im Überschuß eingesetzt, das Metall-Phosphor-Verhältnis liegt zwischen 4:12 und 14:12. Die festen Ausgangskomponenten werden homogenisiert und in die Reaktionsgefäße überführt. Als Reaktionsgase dienen wasser- und sauerstoff-freies Ammoniak, Stickstoff oder Argon. Die Synthese der Verbindungen gelingt sowohl in geschlossenen als auch in offenen Reaktionsgefäßen.

55

Für die Herstellung in geschlossenen Gefäßen werden die Edukte in Gefäße aus Quarzglas überführt. Diese Gefäße besitzen eine zylindrische Form (Höhe: 20 cm, Durchmesser: 1,5 cm) mit einem Reaktionsvolumen von 20 cm^3 . Nach dem Einfüllen der Edukte wird der Reaktionsraum evakuiert und durch Zuschmelzen (H_2/O_2 -Brenner) gasdicht verschlossen.

60

Für die Synthese in offenen Gefäßen werden die Edukte in Korundgefäße (Höhe: 1,2 cm, Breite: 2,4 cm, Länge: 9,0 cm) gefüllt und letztere in zylindrische Reaktionsrohre (Durchmesser: 3,0 cm) aus Quarzglas überführt. An den Enden der Reaktionsrohre befinden sich Anschlüsse für verschiedene Reaktionsgase (Ammoniak, Stickstoff, Argon).

65

Wie oben beschrieben, werden die vorbereiteten Edukte bei Temperaturen von 100 bis 800°C umgesetzt. Um

homogene Produkte zu erhalten, sind Reaktionszeiten von 12 bis 300 Stunden notwendig.

Die Charakterisierung der Produkte erfolgt auf verschiedene Arten. Zunächst wurde sowohl naßchemisch (Auflösen der Produkte in verdünnter Schwefelsäure, Nachweis der Metalle komplexometrisch, Phosphor und Stickstoff photometrisch, Halogene argentometrisch) als auch mit Hilfe energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX) die Zusammensetzung bestimmt. In allen Fällen ergibt sich ein Phosphor-Stickstoff-Verhältnis von 12:24. Die Anzahl der Anionen B liegt zwischen 0 und 2, die der Kationen M und M' zwischen 0 und 8. Die synthetisierten Verbindungen wurden auch infrarotspektroskopisch (KBr-Preßling, FT-IR-Spektrometer Typ IFS113v, Bruker, Karlsruhe; gemessen wurde Adsorption als Funktion der Wellenzahl) untersucht. Charakteristisch für die hier beschriebenen Verbindungen ist eine Absorptionsbande im Bereich von 1050 bis 1150 cm⁻¹ (asymmetrische PN₄-Tetraederschwingung, typisch für dreidimensional verknüpfte Tetraeder mit zeolith-ähnlicher Struktur). Neben dieser intensivsten Bande erscheint eine weitere bei 500 bis 600 cm⁻¹, die als Gitterschwingung interpretiert wird. Zusätzlich tritt bei den wasserstoffhaltigen Verbindungen noch eine Bande bei 3050–3150 cm⁻¹ auf (Stickstoff-Wasserstoff-Valenzschwingung).

Mit Hilfe der Beugung von Röntgenstrahlen (CuK_{α1}-Strahlung, automatisches Pulverdiffraktometer, Fa. STOE, Darmstadt) konnte der Struktur-Typ der Verbindungen festgestellt und die Lagen der die Elementarzelle aufbauenden Atome nach der Rietveld-Methode verfeinert werden. So wurden z. B. für die hier beschriebenen Phosphor-Stickstoff-Verbindungen vom Sodalith-Typ typischerweise folgende Werte gefunden:

(θ = Bragg-Winkel, d = Netzebenenabstände in Å, I = Intensität des gemessenen Reflexes, I₀ = Intensität des stärksten gemessenen Reflexes):

	2 θ	d	100* I / I ₀
25	15,1 - 15,3	5,86 - 5,78	5 - 20
	26,4 - 26,6	3,37 - 3,35	100
	34,3 - 34,5	2,61 - 2,60	10 - 20
30	37,7 - 38,0	2,38 - 2,36	15 - 25
	40,8 - 41,2	2,21 - 2,18	25 - 35
	46,6 - 47,1	1,95 - 1,92	20 - 50

Die thermischen Untersuchungen (Argon-Atmosphäre, Differential-Thermoanalyse STA 429, Fa. Netzsch, Selb) ergaben keine Veränderung der Produkte bis 800°C. Oberhalb dieser Temperatur tritt Zersetzung zu Phosphiden ein. Die farbigen Verbindungen (M beziehungsweise M' = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Yb, Pr, Nd, Eu)) wurden mit UV-VIS-Spektroskopie (UV-VIS-NIR-Spectrophotometer CARY 2400, Fa. Varian, Darmstadt, gemessen wurde Absorption gegen die Wellenlänge, Molenbruch 0,01 in Bariumsulfat) untersucht. Die für Metall-Kationen in tetraedischer Umgebung zu erwartenden drei Triplettübergänge (V.J. Koester, T.M. Dunn; Inorg. Chem. 14 (1975) 1811) wurden beobachtet.

Patentansprüche

1. Anorganische mikroporöse Festkörper mit einer Gertiststruktur aus über ihre Ecken verknüpften AX₄-Tetraedern, **dadurch gekennzeichnet**, daß A ein oder mehrere elektropositive Elemente aus der Gruppe Be, B, Al, Ga, C, Si, Ge, P, As, S und mindestens 10% der X-Atome Stickstoff sind.
2. Anorganische Festkörper gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß X ausschließlich Stickstoff ist.
3. Anorganische Festkörper gemäß einem der der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß A zu mindestens 10 At.-% Phosphor und der zu 100 At.-% fehlende Rest Silicium und/oder Aluminium ist.
4. Anorganischer Festkörper gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß A ausschließlich Phosphor ist.
5. Anorganische Festkörper gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß er die allgemeine Zusammensetzung M_xH_y[A₁₂N₂₄]Z_z aufweist, wobei
x = 0–8,
y = 0–14,
z = 0–2,
M = 1-, 2-, 3- oder 4fach geladene Metallkationen,
Z = 1-, 2-, 3- oder 4fach geladene Anionen,
A = mindestens 10 At.-% Phosphor, der zu 100 At.-% fehlender Rest Aluminium und/oder Silicium ist, wobei für die Gesamtzusammensetzung Elektroneutralität gewährleistet ist.
6. Anorganische Festkörper gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß
M = ein oder mehrere Metalle aus der Gruppe Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cu, Yb, Pr, Eu und Nd,
Z = Cl und/oder Br und

A = P ist.

7. Anorganische Festkörper gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Raumnetzstruktur der AX_4 -Tetraeder einem Zeolith-Strukturtyp entspricht und die Porengröße der mikroporösen Festkörper zwischen 0,2 und 5 nm beträgt.

8. Verfahren zur Herstellung eines anorganischen Festkörpers der allgemeinen Zusammensetzung $M_xH_y[A_{12}N_{24}]Z_z$, wobei

$x = 0-8$,

$y = 0-14$,

$z = 0-2$,

M = 1-, 2-, 3- oder 4fach geladene Metallkationen,

Z = 1-, 2-, 3- oder 4fach geladene Anionen,

A = mindestens 10 At.-% Phosphor, der zu 100 At.-% fehlender Rest Aluminium und/oder Silicium ist, wobei für die Gesamtzusammensetzung Elektroneutralität gewährleistet ist, dadurch gekennzeichnet, daß eine A-N-haltige bzw. bildende Verbindung, die gegebenenfalls B enthalten kann, in der das Verhältnis von A zu N zwischen 1 und 1 zu 2 beträgt, mit einer Metallhalogenidverbindung MZ_n , wobei n der Wertigkeit des Metalls M entspricht, umgesetzt wird, wobei im Falle eines A zu N-Verhältnisses von größer als 1 zu 2 zur Erreichung dieses Verhältnisses die Reaktion in Gegenwart von NH_3 und/oder NH_4Z durchgeführt wird.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß

M = ein oder mehrere Metalle aus der Gruppe Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ca, Yb, Eu, Pr und Nd,

Z = Cl und-oder Br und

A = Phosphor ist.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß als A-N-haltige bzw. bildende Substanz P, PZ_5 , PNZ_2 , P_3N_5 und/oder HPN_2 eingesetzt wird.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, die A-N-haltige Substanz HPN_2 und/oder $PNCl_2$ ist.

12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion unter Anschluß von Sauerstoff und Wasser durchgeführt wird.

- Leerseite -